

PAT-NO: JP404044204A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04044204 A

TITLE: ALUMINUM ELECTRODE FOR
ELECTROLYTIC CAPACITOR

PUBN-DATE: February 14, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YOKOYAMA, YUTAKA

ANDO, SUSUMU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPON CHEMICON CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP02148713

APPL-DATE: June 8, 1990

INT-CL (IPC): H01G009/04, C23C014/16 ,
C23C014/24 , C23C014/58

US-CL-CURRENT: 204/192.38

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an aluminum electrode for electrolytic capacitors having a capacitance which is twice or more as large as that of the conventional one by forming a barium-titanium oxide layer by anodic oxidation after a barium-titanium layer is formed on the surface of high-purity aluminum by permitting barium and titanium to adhere to the surface by a cathode arc vapor deposition method.

CONSTITUTION: When cathode arc vapor deposition with barium and titanium is performed on an etched high-purity aluminum foil of 50 × 100 mm in size under a condition of 5 × 10⁻⁴ Torr in chamber pressure, 200 nm in vaporizing distance, 0.05 μm/min in vaporizing speed, 0.2 μm in barium-titanium film thickness, and 300°C in substrate temperature, the target materials melt and vaporize into metallic ions in a moment. The metallic ions are evolved into a vacuum space and stick to the surface of an object to be coated together with accelerated

reactive gas particles,
forming a compact film. When anodic oxidization is
performed under a condition
of 85°C and 70V in aluminum dihydrogen
phosphate aqueous solution (1.3 g/l)
by using the aluminum foil coated with the
vapor-deposited film, an oxide
having a high specific dielectric constant is obtained.
Therefore, the
capacitance can be increased.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

平4-44204

⑮ Int. Cl.⁵

H 01 G 9/04
 // C 23 C 14/16
 14/24
 14/58

識別記号

3 4 6

庁内整理番号

7924-5E
 9046-4K
 9046-4K
 9046-4K

⑬ 公開 平成4年(1992)2月14日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 電解コンデンサ用アルミニウム電極

⑰ 特 願 平2-148713

⑱ 出 願 平2(1990)6月8日

⑲ 発 明 者 横 山 豊 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内

⑲ 発 明 者 安 藤 進 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内

⑳ 出 願 人 日本ケミコン株式会社 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

㉑ 代 理 人 弁理士 浜田 治雄

明 細 書

1. 発明の名称

電解コンデンサ用アルミニウム電極

2. 特許請求の範囲

- (1) 高純度アルミニウムの表面にバリウムおよびチタンを陰極アーク蒸着法により付着させ、表面にバリウム・チタン層を形成させた後、陽極酸化によりバリウム・チタン酸化物層を形成させたことを特徴とする電解コンデンサ用アルミニウム電極。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電解コンデンサ用アルミニウム電極に関し、更に詳しくは、高純度アルミニウムの表面に陰極アーク蒸着法により特定の金属を付着させ、その後陽極酸化を行うことにより表面に緻密な酸化物層を形成させた電解コンデンサ用アルミニウム電極に関する。

〔従来の技術〕

電解コンデンサは、小形、大容量、安価で、

整流出力の平滑化等に優れた特性を示し各種電気・電子機器の重要な構成要素の一つであり、一般に表面を電解酸化によって酸化皮膜に変えたアルミニウム箔を陽極とし、この酸化皮膜を誘電体とし集電陰極との間に電解液を介在させて作成される。

アルミニウム以外にも、いわゆる弁作用金属と呼ばれるタンタルやチタン等の金属を、アルミニウムと同様に電解コンデンサの電極として使用することができる。この種の金属の中で、製品電解コンデンサの静電容量に密接に関連する酸化皮膜の比誘電率を指標として見た場合、酸化アルミニウムの比誘電率は7~10であり、酸化タンタルの比誘電率25.2や酸化チタンの比誘電率66.1と比較すると決して大きな値ではない。電解コンデンサにタンタルやチタンではなくアルミニウムが一般的に使用されるのは、主として、これらよりアルミニウムの方がコスト的に優れているためといえる。

物性として規定される一定の比誘電率を有する材料であるアルミニウムを用いて、より大きな静電容量の電解コンデンサを得るために、アルミニウム箔の表面に高倍率のエッチング処理を施すことにより表面積の増大が図られている。材料の表面に複雑な凹凸を与えることにより表面積を増大させるこの技術は、現在では高度に洗練されているが、この技術による表面積増大のみによって電解コンデンサの静電容量を増加させるのは次第に困難になりつつある。

一定の比誘電率を有するアルミニウム材料の表面積増大には限界があり、より比誘電率の大きな他の井作用金属等を電極に使用するには主としてコスト的に問題がある。

これを解決する手段として、アルミニウム材料の表面に、より比誘電率の大きな他の井作用金属等を付着または溶着させて薄膜を形成させ、コストを増加させることなく比誘電率の増大を図るものがある。例えば、真空蒸

着法、イオンブレーティング法またはスパッタリング法のような物理的方法によりアルミニウム基板上に所望の金属を蒸着させ、表面にアルミニウムと蒸着金属との混在複合膜たる蒸着膜を形成させることによって大容量を得るものである。この種の技術は、 $PbTiO_3$ の薄膜化に端を発するものであり、この合成は、1987年10月7日(化工)発表の大工試において、プラズマCVD法とスパッタリング法とを同時に行うことにより成功裡に実現された。

しかしながら、前記した方法では、アルミニウム基板上におけるチタンのような金属の蒸着膜の密着性や緻密性が必ずしも十分ではなく、特に蒸着技術を改良して、より優れた電解コンデンサ用アルミニウム電極を製造する余地が残されていた。また、前記した蒸着技術を用いる方法では、処理時間が長くなるため生産効率の点で不十分である。

例えば、特開昭63-306614号には、イオン

ブレーティング法によりアルミニウム-チタン金属層を形成後、陽極酸化処理を行って混在酸化物誘電体を形成させる方法が開示され、また、特開昭59-167009号には、蒸着法により誘電性金属を蒸着させて多孔質金属皮膜を形成させる方法が開示されているが、このような従来の方法では、密着性や緻密性に問題があり、特に、チタンを用いて作製するチタン陽極膜は膜特性が不安定である。

本出願人は、先に特願平1-165388号として、電解コンデンサ用アルミニウム電極箔を製造するに際し、高純度アルミニウムの表面に蒸着によりタンタルを付着させて表面にタンタル層からなる蒸着膜を形成させ、その後陽極酸化を行うことからなり、前記蒸着を陰極アーク蒸着法により行うことを特徴とする電解コンデンサ用アルミニウム電極箔の製造方法を提案した。この提案は、蒸着を行う方法として陰極アーク蒸着法に着目したものであるが、更に検討を重ねた結果、高純度アルミニ

ウムの表面に付着させる金属として、井作用金属に加えて井作用金属以外の金属を混在させて陰極アーク蒸着を行い、その後陽極酸化を行うことにより、更に優れた電解コンデンサ用アルミニウム電極を提供し得ることをこの度突き止めた。

[発明が解決しようとする課題]

本発明は、高純度アルミニウムの表面に陰極アーク蒸着法によりチタンを付着させて表面にチタン層からなる蒸着膜を形成させた電解コンデンサ用アルミニウム電極を改良し、高純度アルミニウムの表面に付着させる金属として、チタンに加えて井作用金属以外の特定の金属を混在させて陰極アーク蒸着を行い、更にその後陽極酸化を行うことにより、チタンと井作用金属以外の特定の金属との混在酸化物層を形成させ、これにより陽極酸化を行った酸化アルミニウムと比較して2倍以上の静電容量を与え得る電解コンデンサ用アルミニウム電極を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明によれば、高純度アルミニウムの表面にバリウムおよびチタンを陰極アーク蒸着法により付着させ、表面にバリウム・チタン層を形成させた後、陽極酸化によりバリウム・チタン酸化物層を形成させたことを特徴とする電解コンデンサ用アルミニウム電極が提供される。

高純度アルミニウムの表面にバリウムおよびチタンの2つの金属を蒸着させるため、陰極アーク蒸着を行うに際して、金属ターゲット（蒸発源）たるカソードユニットを複数設置し、少くともその1つをバリウムとし、かつ少くともその1つをチタンとすることにより、2つの金属を同時に蒸着させることができる。

高純度アルミニウムを、エッチング処理を施した高純度アルミニウム箔とすれば好適である。

陰極アーク蒸着法によるバリウム・チタン

酸化物の好適な製造条件は次の通りである。

チャンバー圧力範囲は、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$ Torrとする。

アルゴン、ヘリウム、並びに窒素よりなる群から選択される不活性ガス雰囲気中で陰極アーク蒸着を行えば好適である。

50～400 mmの蒸発距離で陰極アーク蒸着を行えば好適である。なお、蒸発距離は、使用する装置の性能等に依存するため、装置によっては必ずしもこの蒸発距離が好適とは限らず、適宜定める必要がある。

0.01～0.5 μ /分の蒸発速度で陰極アーク蒸着を行えば好適である。

バリウム・チタン酸化物蒸着膜の厚さを0.05～5 μ とすれば好適である。

基板温度は、200～450℃とするのが好適である。

前記した陰極アーク蒸着により高純度アルミニウムの表面にバリウムおよびチタンを付着させ、表面にバリウム・チタン層を形成さ

せ、更に通常の陽極酸化条件により陽極酸化を行ってバリウム・チタン酸化物層を形成させ、これを用いて常法により電解コンデンサを製造することができる。

〔作用〕

実質的真空下で、金属ターゲット（蒸発源）を陰極としてアーク放電を起こすと、アークはターゲット表面上にアークスポットを形成し、ターゲット表面上をランダムに走り回る。アークスポットに集中するアーク電流のエネルギーにより、ターゲット材は瞬時に熔融蒸発すると同時に金属イオンとなり、真空中に放出される。この際、バイアス電圧を被コーティング物に印加することにより、この金属イオンは、加速された反応ガス粒子と共に被コーティング物の表面に密着し、緻密な膜を生成する。

本発明は、このような陰極アーク蒸着の原理を応用するものであり、金属ターゲット（蒸発源）としてバリウムおよびチタンを用

い、被コーティング物として高純度アルミニウムを用いるものである。

本発明の陰極アーク蒸着法と従来のイオンブレーティング法およびスパッタリング法について、基板上のイオン化率および粒子エネルギーを比較して第1表に示す。なお、イオン化率は、基板単位面積に到達した原子の内、イオン化していたものの数をパーセントで表したものである。

第1表

	陰極アーク 蒸着法	イオン ブレーティング法	スパッタリング法
イオン化率(%)	30～50	2～8	2～8
粒子エネルギー(eV)	10～100	0.1～1	0.2～10

このような陰極アーク蒸着法によれば、イオン化率が著しく大きく、高イオンエネルギーであるため、反応効率が向上し、アルミニウム基板とバリウムおよびチタンとの密着性を顕著に向上させることができる。

また、特に陰極アーク蒸着法を使用するこ

とにより、カソードユニットを複数装着することができ、それぞれ独自に陰極アーク蒸着を行うことができ、更に、イオン化率が著しく大きく高イオンエネルギーであるため、緻密な金属層を形成することができる。

そしてこのバリウムおよびチタンを蒸着させたアルミニウム基板を陽極として用いる場合には、陽極酸化により表面を酸化処理して比誘電率の高い酸化物とすることにより、静電容量の増大を図ることができる。

[発明の効果]

本発明によれば、高純度アルミニウムの表面に陰極アーク蒸着法によりチタンを付着させて表面にチタン層からなる蒸着膜を形成させた電解コンデンサ用アルミニウム電極を改良し、高純度アルミニウムの表面に付着させる金属として、チタンに加えて并作用金属以外の金属であるバリウムを混在させて陰極アーク蒸着を行い、更にその後陽極酸化を行うことにより、バリウムおよびチタンの混在酸

化物層を形成させ、これにより陽極酸化を行った酸化アルミニウムと比較して2倍以上の静電容量を与え得る電解コンデンサ用アルミニウム電極が提供される。

[実施例]

以下に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例にのみ限定されるものではない。

実施例 1

常法によりエッチング処理を施した高純度アルミニウム箔50×100 mmを使用し、チャンバー圧力 5×10^{-4} Torr、蒸発距離200 mm、蒸発速度 0.05μ /分、バリウム・チタン膜厚 0.2μ 、基板温度300℃とし、バリウム・チタンによる陰極アーク蒸着を行った。

陰極アーク蒸着に使用する装置の概略を第1図に示す。この装置を用い、実質的真空下で、バリウムからなる金属ターゲット(蒸発源)10およびチタンからなる金属ターゲット(蒸発源)11を陰極としてアーク放電を起こ

すと、アークはターゲット表面上にアークスポットを形成し、ターゲット表面上をランダムに走り回る結果、アークスポットに集中するアーク電流のエネルギー(100 A)により、ターゲット材は瞬時に溶融蒸発すると同時に金属イオン12および13となり、真空中に放出され、この際、高純度アルミニウム箔とする被コーティング物14に対しバイアス電圧を印加することにより、これらの金属イオンは、加速された反応ガス粒子16と共に被コーティング物14の表面に密着し、緻密な膜を生成する。なお、第1図中、18および20はアーク電源、22はバイアス電源、24は回転テーブル、26はガス入口、28はガス出口、30は真空チャンバである。

この蒸着膜を有するアルミニウム箔を用い、リン酸二水素一アンモニウム水溶液(1.3 g/1)中にて85℃、70Vの陽極酸化条件で陽極酸化を行い、これを電解コンデンサ用アルミニウム電極として用い、常法により電解コ

ンデンサを製造した。得られた電解コンデンサの静電容量を第2表に示す。

比較例 1

常法によりエッチング処理を施した高純度アルミニウム箔50×100 mmを使用し、リン酸二水素一アンモニウム水溶液(1.3 g/1)中にて85℃、70Vの陽極酸化条件で陽極酸化を行い、このアルミニウム箔を電解コンデンサ用アルミニウム電極として用い、常法により電解コンデンサを製造した。得られた電解コンデンサの静電容量を第2表に示す。

第2表

実施例 1 比較例 1

静電容量 (μ F/cm²) 11.4 4.7

4. 図面の簡単な説明

第1図は、陰極アーク蒸着に使用する装置の概略を示す図である。

10…バリウムからなる金属ターゲット(蒸発源)

11…チタンからなる金属ターゲット(蒸発源)

- | | |
|----------------------------|--------------|
| 12... 金属イオン | 13... 金属イオン |
| 14... 高純度アルミニウムとする被コーティング物 | |
| 16... 反応ガス粒子 | 18... アーク電源 |
| 20... アーク電源 | 22... バイアス電源 |
| 24... 回転テーブル | 26... ガス入口 |
| 28... ガス出口 | 30... 真空チャンバ |

特許出願人 日本ケミコン株式会社
出願人代理人 弁理士 浜田 治雄

FIG. 1

